

AL6

3/5/9

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007176003

WPI Acc No: 1987-173012/198725

XRAM Acc No: C87-072018

**Super-high purity niobium metal - with excellent cold workability and corrosion resistance**

Patent Assignee: TOYO SODA MFG CO LTD (TOYJ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62103335	A	19870513	JP 85241651	A	19851030	198725 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85241651 A 19851030

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62103335	A		4		

Abstract (Basic): JP 62103335 A

The Nb includes Ta less than 30 ppm, O, C, N and H less than 10 ppm respectively.

USE - Metal Nb is iodised at 300-600 deg.C, the iodide is heat-treated rapidly at 200-600 deg.C to remove gas components and metal impurities and decomposed at 700-1500 deg.C under reduced pressure to have excellent cold workability and corrosion resistance.

0/0

Title Terms: SUPER; HIGH; PURE; NIOBIUM; METAL; COLD; WORK; CORROSION; RESISTANCE

Derwent Class: M25

International Patent Class (Additional): C22C-027/02

File Segment: CPI

(2)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

(8)(2)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-103335

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 22 C 27/02識別記号  
1 0 2庁内整理番号  
6411-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 超高純度金属ニオブ

⑯ 特 願 昭60-241651

⑰ 出 願 昭60(1985)10月30日

⑱ 発 明 者	西 沢 恵 一 郎	相模原市南台1-9-1-104
⑱ 発 明 者	須 藤 一	町田市鶴川6-8-17
⑱ 発 明 者	工 藤 正 行	横浜市戸塚区戸塚町4501
⑱ 発 明 者	樋 高 宏 昭	横浜市緑区たちばな台2-7-3
⑲ 出 願 人	東洋曹達工業株式会社	新南陽市大字富田4560番地

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

## 1 発明の名称

超高純度金属ニオブ

## 2 特許請求の範囲

タンタル30 ppm以下、酸素、炭素、窒素、水素が各々1.0 ppm以下である超高純度金属ニオブ。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は箔加工、深絞り、伸線等の加工性に非常に優れ、また、耐酸性にも非常に優れた超高純度ニオブに関するものである。

超高純度ニオブは超伝導材、超伝導薄膜、配線用シリサイドの原料、高周波加速器、高温・高真空材料として特に必要とされる上、固体物理学研究用材としても重要である。

〔従来技術の説明〕

その中でも金属ニオブは、耐酸性に優れ、グ

ター性良好であり、また酸化物は誘電率が高いなどの特長を利用した次の様な金属ニオブの加工製品が製造されており、特に超高純度金属ニオブが必要となっている。

1. ゲッター材用の箔
2. 酸類用ストレーナー
3. 耐酸用容器
4. キャパシタ用の細線

金属ニオブは変形抵抗が小さく、加工硬度が低く、展延性に富み、溶接性も良いなど本来優れた特性を有しており、一般的には加工性の良い金属とされている。しかし、従来の金属ニオブは、不純物がかなり含まれており(特にガス成分、高融点金属)焼純なしでは99%程度の加工しか加えることができないのが現状であり、金属ニオブ本来の特長を出すことができていない。しかし、最近では細線の引抜加工、箔の圧延などの様に非常に高い張力をかける加工が必要とされていること、また含有している不純物の影響から微量な局部腐食などが生じることなどから、その純度が大きな

問題となっている。

従来、この問題を解決するため、添加剤を使用しており、Zr、Hfなどを少量添加することで加工性を改善しているが、次の様な問題をかかえている。

- 1 添加剤を配合し再熔融する工程が必要である。
- 2 添加剤の偏析が生じ製品の品位が異なる。
- 3 加工性は改善されるものの耐食性の向上は得られない。

また、従来の金属ニオブ製品においては

- 1 括圧延では引強強さが小さいので引き切れが生じるため30mm以下は困難である。
- 2 細線にする場合に、ダイスとの接触部で引き切れが生じる。
- 3 深絞り加工では焼鈍が必要であり、これが粗粒化をまねき、商品価値を低下させる。
- 4 長時間の耐食試験では微量の腐食が生じる。

など多くの問題点がある。

この様に金属ニオブ中に含まれる不純物の影響で、

～600℃で沃素化し、沃化ニオブを得る。この沃化ニオブを200～600℃で急速加熱処理しガス成分および金属不純物を除去する。この工程は非常に重要であり、この処理を行うことにより従来の沃素法で得られたニオブに比べ飛躍的に純度が向上し、おどろくべき事に加工性も飛躍的に向上する。さらに、熱処理を行った超高純度沃化ニオブを700～1500℃で減圧熱分解することで完全に不純物を除去した超高純度金属ニオブを得ることができる。

この方法により製造された超高純度金属ニオブの代表的な分析値を表1に示す。Mは市販最高純度金属ニオブ、Kは市販普通品金属ニオブである。

その特性が極めて低下してしまうため、焼鈍工程を入れたり、添加物を添加したりする工程を入れ改善しているものの、工程が複雑化する上に、耐食性は全く改善されていない。

本発明者等は、上記の問題を一挙に解消するための超高純度金属ニオブを製造することに成功し、金属ニオブ本来の非常に優れた特性を引き出すことにより、冷間加工性および耐食性が飛躍的に向上することを見出し本発明に至った。

〔発明が解決しようとする問題点〕

すなわち、本発明は冷間加工性および耐食性が従来のものに比べ飛躍的に優れた超高純度金属ニオブを提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明において使用した超高純度金属ニオブは、従来品金属ニオブに比べ極めて純度が良い。この超高純度金属ニオブの製造方法に関しては、本出願人が先に出願した特願昭60-118774号で詳細に述べたが、基本的には沃化物の熱分解法により製造する。詳しくは、金属ニオブを300

表1

	超高純度金属ニオブ	M	K
Ta	2	210	1100
Pb	<1	1	2
Al	<1	2	1
W	<1	<1	3
Ni	<1	<1	1
Mg	<1	<1	<1
Na	<1	<1	<1
Mo	<1	3	7
Pb	<1	<1	1
Sn	<1	2	1
V	<1	<1	<1
Zn	<1	2	5
O	7	90	150
O	6	100	200
N	2	10	100
H	<1	19	15

この様に金属成分はもとより、ガス成分まで完全に除去されている。このため、冷間加工時に変形抵抗となる転位移動を妨げる不純物欠陥が極めて少ないことにより展性が飛躍的に向上する。また、耐食性も向上する。

表1に示した純度の超高純度金属ニオブ、比較例

として表1-M(市販最高純度金属ニオブ)およびZr, Hfを添加したニオブ合金の加工特長および耐食性試験を行った結果を表2に示す。

表2

		市販最高純度 金属ニオブ(M)	合 金		超純度 金属ニオブ
			A	B	
組 成	Zr	—	0.03	0.30	—
	Hf	—	0.03	0.30	—
	Nb	99.95	残	残	99.998
加工 特性	箔加工歩留(%)	50	60	80	92
	伸線限度(mm)	0.20	0.15	0.10	0.01
耐 食 性	65% HNO <sub>3</sub> *	<10	<10	<10	<10
	20% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	300	400	400	50
	60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *	1300	1200	1300	520

(\* μg/年)

合金A、Bは市販最高純度金属ニオブ(M)にZrとHfを各組成つつ配合し、電子ビーム溶解して作成した。

箔加工歩留試験は、各試料を冷間圧延にて、厚さ0.5mmの板とし、その後真空焼鈍を行った。これを厚さ10μmの箔圧延を行い、出来た箔の重量と前記0.5mm厚の板との重量比を箔加工歩留とし

大巾に向上できることが明らかとなった。

また、耐食性試験は各試料から厚さ2mm×巾10mm×長さ30mmの試験片を切り出し、65% HNO<sub>3</sub>、20% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の各酸の沸騰液に8時間、室温液に16時間というサイクルを10日間行い、その腐食減量を年間に換算した。この結果からも超純度金属ニオブは非常に耐食性が良いことが明らかとなった。

#### 〔効 果〕

以上のとおり、本発明による超純度金属ニオブは従来の金属ニオブおよびニオブ合金に比較し、飛躍的にその冷間加工性が向上し、かつ耐食性も非常に良好なものである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の超純度金属ニオブの製造例を実施例として説明する。

#### 実施例1

粗金属ニオブ(純度約99%)を出発条件として表4に示す条件の下に沃素化工程、熱還元工程、

た。この結果、超純度金属ニオブは他のものとは比較にならない高歩留を示した。なお、超純度金属ニオブの場合0.5mmの板を真空焼鈍せずに冷間圧延のみ施した場合の箔の厚さと箔加工歩留の関係は表3の結果となった。したがって、焼鈍せずに10μmまで70%の歩留で冷間圧延ができる。

表3

厚 さ (mm)	1	5	10
歩 留 (%)	30	60	70

伸線限度の測定試験は、各サンプルを鍛造、圧延にて直径1mmまで伸線し、真空焼鈍を行い、この伸線を伸線限度測定試験に用いた。すなわち、この伸線が直径何mmまで伸線することが可能かを測定した。この結果、超純度金属ニオブの伸線限度は従来のものより一桁向上した。また、直径1mmの伸線を真空焼鈍せずに伸線限度を測定した場合、直径0.05mmまで伸線することができた。この様に箔加工歩留、伸線限度などの加工特性は

再沃素化工程、熱分解工程を行った結果、表5に示す純度の超純度金属ニオブ(99.998%)を得た。

表4

工程	要 素	条 件
沃 素 化 工 程	沃素供給速度	130g/min
	ニオブ供給速度	10g/min
	沃素気化温度	250℃
	沃素化温度	550℃
	沃化物精製塔頂温度	250℃
熱 還 元 工 程	熱還元温度	450℃
	キャリアガス(流量)	Ar(1L/min)
	昇温速度	500℃/min
	熱還元処理量(沃化ニオブ)	1.5kg
再 沃 素 化 工 程	熱還元時間	4HR
	再沃素化温度	550℃
熱 分 解 工 程	再沃素化沃素気化温度	200℃
	熱分解温度	1500℃
	沃化ニオブ供給速度	200g/HR
	真空度	2×10 <sup>-4</sup> Torr
再 沃 素 化 工 程	Arガス流量	10~20sl/min

表 5

不純物元素	不純物含有量 (ppm)
Ta	2
Fe	< 1
Al	< 1
W	< 1
Ni	< 1
Mg	< 1
Mn	< 1
Mo	< 1
Pb	< 1
Sn	< 1
V	< 1
Zn	< 1
C	7
O	6
N	2
H	< 1

特許出願人 東洋曹達工業株式会社